



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

BRENO LEMOS GOMES

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS A COMPOSTOS
FARMACÊUTICOS**

CAMPINA GRANDE

2022

BRENO LEMOS GOMES

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS A COMPOSTOS
FARMACÊUTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante

CAMPINA GRANDE

2022

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

G633p Gomes, Breno Lemos.
Processos oxidativos avançados aplicados a compostos farmacêuticos [manuscrito] / Breno Lemos Gomes. - 2022.
17 p.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2022.
"Orientação : Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante , Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Fármacos. 2. Remoção de poluentes persistentes. 3. Processos oxidativos. I. Título

21. ed. CDD 615.109 2

BRENO LEMOS GOMES

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS A COMPOSTOS
FARMACÊUTICOS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento do Curso
de Engenharia Sanitária e Ambiental da
Universidade Estadual da Paraíba, como
requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Sanitária e
Ambiental.

Aprovada em: 23/11/2022.

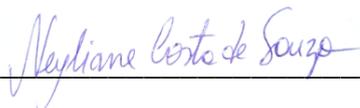
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. G. Gilvânia Cavalcante (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Neyliane Costa de Souza
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	5
2 REFERENCIAL TEÓRICO	5
2.1 Contaminação do meio ambiente por compostos farmacêuticos	5
2.2 Processos oxidativos avançados	7
2.2.1 Abstração de átomo de hidrogênio	8
2.2.2 Adição eletrofílica	8
2.2.3 Transferência eletrônica	9
2.2.4 Fotocatálise heterogênea (TiO₂/UV)	9
2.2.5 Processos de Fenton e foto-Fenton	10
2.2.6 Processos utilizando ozônio	10
3 METODOLOGIA	11
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
5 CONCLUSÃO	14
REFERÊNCIAS	15

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS A COMPOSTOS FARMACÊUTICOS

Breno Lemos Gomes¹

RESUMO

Os poluentes persistentes, como produtos farmacêuticos, têm se tornado cada vez mais motivo de preocupação no mundo. Esses compostos são considerados contaminantes ambientais por apresentarem moléculas biologicamente ativas e frequentemente de baixa biodegradabilidade, fazendo com que apresentem grande potencial para bioacumulação e persistência no ambiente, resultando em diversos malefícios aos organismos aquáticos e terrestres, pois essas substâncias podem se acumular nos organismos dos animais e dos seres humanos causando diversas disfunções. Não obstante, os compostos persistentes também podem ser ingeridos através do consumo de água tratada destinada ao abastecimento. Diante do exposto, este estudo visa descrever o princípio de funcionamento dos processos oxidativos avançados e avaliar o seu uso na degradação de fármacos presentes em águas residuais. Para tal, este trabalho organiza uma revisão bibliográfica seguindo alguns critérios definidos para a escolha dos artigos científicos como a data de publicação, o objeto de estudo e as palavras chaves utilizadas. Com isso, foi possível observar resultados otimistas com relação a eficiência de tais processos, pois demonstraram-se capazes de degradar os contaminantes analisados.

PALAVRAS-CHAVE: Fármacos; Remoção de poluentes persistentes; Processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

Persistent pollutants, such as pharmaceuticals, have become an increasing concern in the world. These compounds are considered environmental contaminants because they have biologically active molecules and are often of low biodegradability, making them have great potential for bioaccumulation and persistence in the environment, resulting in various harms to aquatic and terrestrial organisms, as these substances can accumulate in animal organisms. and human beings causing various dysfunctions. However, persistent compounds can also be ingested through consumption of treated water intended for supply. Thus, this study aims to describe the operating principle of advanced oxidative processes and evaluate their use in the degradation of drugs present in wastewater. To this end, this work organizes a bibliographic review following some criteria defined for the choice of scientific articles, such as the date of publication, the object of study and the keywords used. With this, it was possible to obtain optimistic results regarding the efficiency of such processes, as they were shown to be capable of degrading the analyzed contaminants.

KEYWORDS: Drugs; Removal of persistent pollutants; Advanced oxidative processes.

¹ Graduando em Engenharia Sanitária e Ambiental na Universidade Estadual da Paraíba E-mail: breno.gomes@aluno.uepb.edu.br

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população mundial, a degradação dos recursos hídricos torna-se uma preocupação recorrente em todo o planeta. Tal problema tem se potencializado devido ao descarte inadequado dos resíduos, principalmente aqueles classificados como micropoluentes emergentes.

Nos últimos anos, diversos problemas relacionados a presença de micropoluentes em esgotos, águas superficiais, subterrâneas e em águas para consumo humano estão sendo evidenciados. Tais micropoluentes são classificados como poluentes emergentes e sua ocorrência se dá ao fato da produção de novos materiais, os quais são mais resistentes à biodegradação natural e que não existiam no meio ambiente (TROVÓ *et al.*, 2014).

Os fármacos são essenciais para o tratamento de enfermidades e de grande importância para a melhoria da saúde e o reestabelecimento da qualidade de vida. Dentre as principais classes de maior consumo destacam-se os analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos, contraceptivos hormonais, dentre outros (BISOGNIN *et al.*, 2018). No entanto, apenas de 10 a 50% das doses administradas nos organismos são assimiladas, com o restante sendo excretado pela urina como substância ativa ou como metabólico (MONDAL, 2018).

Desta maneira, fármacos e hormônios chegam as estações de tratamento de esgoto (ETE), onde são parcialmente removidos pelos processos biológicos (IVANOVÁ *et al.*, 2017). Com isso, a destinação final inapropriada de resíduos produzidos pelas indústrias de diferentes segmentos, sendo orgânicos ou inorgânicos, apresentam poluentes recalcitrantes as estações de tratamentos convencionais (ALVES, 2020).

Nesta perspectiva, a contaminação de fármacos em águas residuais merece atenção e vem, ao longo dos anos, promovendo uma série de estudos com o objetivo de identificar e quantificar esses contaminantes, com o intuito de propor mecanismos e procedimentos eficientes para minimizar os impactos deste problema.

Diante dos riscos atrelados à presença de fármacos no meio ambiente, que não são removidos por sistemas convencionais (Souza e Peralta-Zamora, 2006), é urgente a implementação de tecnologias que promovam a máxima remoção de compostos resistentes. Sendo assim, alguns sistemas de tratamento avançados são utilizados, como membranas de filtração, reatores com membranas, processos oxidativos avançados e adsorção com carvão ativado. Contudo, processos com membranas de filtração e adsorção em carvão ativado tem maior custo e são de difícil implementação em larga escala, o que promoveu o aumento de pesquisas com emprego de POA's visando a remoção de fármacos (BISOGNIN *et al.*, 2018).

Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados têm grande destaque, pois são baseados na geração de radicais livres, especialmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Este radical tem capacidade de promover a degradação de vários compostos poluentes, haja vista que detêm alto poder oxidante (FIOREZI *et al.*, 2014).

Com isso, este trabalho tem por objetivo realizar um levantamento bibliográfico sobre os processos oxidativos avançados, com o intuito de avaliar a efetividade da remoção de substâncias farmacêuticas presentes em estações de tratamentos convencionais, bem como comparar diferentes metodologias científicas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Contaminação do meio ambiente por compostos farmacêuticos

Os produtos farmacêuticos são utilizados com o intuito de melhorar a qualidade de vida da população que buscam fins profiláticos e curativos. Contudo, suas propriedades físico-químicas e toxicológicas são encontradas em águas superficiais e residuárias (ALVES, 2020).

Algumas substâncias dissolvidas em pequenas concentrações na água, mas em longa exposição, podem causar alterações na saúde humana. As suas consequências podem ser doenças agudas e crônicas, como diversos tipos de câncer e alterações no funcionamento do organismo (CALIJURI e CUNHA, 2013).

Quando as águas residuárias contendo poluentes orgânicos perigosos são dispostas em um manancial sem o tratamento adequado, podem provocar danos a vida aquática e aos seres humanos que a utilizam como fonte de abastecimento. Diversos contaminantes despejados em corpos d'água estão relacionados a produtos do consumo humano, como os medicamentos. Estes poluentes não são totalmente eliminados através dos processos convencionais de tratamento de água e esgotos (MAFIOLETI, 2015).

Souza (2011), cita alguns compostos fármacos considerados poluentes emergentes: trimetoprima, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol, cloranfenicol, amoxicilina, ibuprofeno, diclofenaco, fenoprofeno, acetaminofeno, naproxeno, ácido acetilsalicílico, fluoxetina, cetoprofeno, indometacina, paracetamol, Diazepam, carbamazepina, primidona, salbutamol, ácido clofíbrico, bezafribato, ácido fenofíbrico, etofibrato, gemfibrozil, metoprolol, propranolol, timolol, sotalol, atenolol, iopromida, iopamidol, diatrizoato.

A produção e o consumo elevados de fármacos, associados a incompleta absorção pelo organismo humano e tendência de persistir no ambiente, fizeram desses compostos uma classe de micropoluentes bastante preocupantes para o meio ambiente, especialmente para os corpos hídricos (VERLICCHI, 2012).

Após serem administrados em humanos e animais, ocorre uma biotransformação dos fármacos, no qual, muito de seus metabólicos são excretados pela urina e pelas fezes, sendo liberados no meio ambiente (SANTOS et al, 2010). A contaminação do meio ambiente por compostos fármacos, de acordo com Bisognin et al. (2018, p. 81), pode ocorrer ainda por fontes pontuais e/ou difusas:

As fontes pontuais envolvem, por exemplo, lixiviado de aterros sanitários, emissários de efluentes domésticos, hospitalares e industriais, cujos principais receptores são o solo e as águas superficiais e subterrâneas. Já as fontes difusas, por vezes de difícil identificação, contemplam dejetos de animais pela exploração pecuária e a aplicação desses dejetos em áreas agrícolas, descarte clandestino de efluentes domésticos, vazamentos nas redes de esgoto e, ainda, a eliminação inadequada de medicamentos não utilizados ou vencidos em diferentes locais.

Segundo o processo de deposição nos cursos de água, o comportamento dos fármacos é definido por alguns processos de transporte, transferência e transformação, que incluem sorção, fotólise, biodegradação, reações de redox, fotodegradação, dissolução e hidrólise (HYLAND et al., 2012).

Por serem insuficientes na remoção dos poluentes de fármacos, as técnicas de tratamento convencionais são substituídas por outros tratamentos, como os Processos Oxidativos Avançados (SILVA, 2014). Os Processos oxidativos avançados vêm sendo aplicados há mais de duas décadas, com o objetivo de aumentar a

biodegradação dos compostos orgânicos encontrados em estações de tratamento de águas residuárias (MALIK et al., 2019).

2.2 Processos oxidativos avançados

Com o crescente interesse nos processos oxidativos avançados, torna-se fundamental o conhecimento do princípio de funcionamento destes processos na degradação de espécies tóxicas e/ou recalcitrantes (ARAÚJO et al., 2016). Estes, envolvem a geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), que é um forte oxidante e quanto maior for a eficiência de geração destes radicais, mais alto será o poder oxidativo do sistema. Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos (SOUZA, 2010), conforme apresentado no Quadro 1 a seguir.

Quadro 1. Sistema típicos de Processos Oxidativos Avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O_3/UV	Fotocatálise Heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$)
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	$\text{O}_3/\text{HO}^\cdot$	$\text{O}_3/\text{Catalisador}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	Reativo de Fenton	

Fonte: adaptado de Souza (2010).

O uso de tecnologias baseadas em Processos Oxidativos Avançados apresenta algumas vantagens se comparado aos métodos de tratamento convencionais (DOMÈNECH et al., 2001). A seguir, são citadas algumas das principais vantagens deste mecanismo.

- Os POA's provocam modificações químicas no substrato, podendo levar a completa mineralização do contaminante (TABRIZI e MEHRVAR, 2004). Enquanto que tecnologias convencionais, que não utilizam oxidantes fortes o suficiente, não são capazes de oxidar totalmente a matéria orgânica (DOMÈNECH et al., 2001).
- Demonstra bastante utilidade para contaminantes refratários que são resistentes a outros meios de tratamento, como o biológico (DOMÈNECH et al., 2001).
- Esses processos podem ser utilizados para o tratamento de contaminantes com concentrações muito baixa (ppb, por exemplo) (GOGATE e PANDIT, 2004).
- Não se formam subprodutos da reação, mas caso formem, são em baixas concentrações (DOMÈNECH et al., 2001).
- São ideais para diminuir a concentração de compostos formados como resultados de pré-tratamentos alternativos, como a desinfecção e, na maioria dos casos, há melhoria nas condições organolépticas da água tratada (DOMÈNECH et al., 2001).

De acordo com Morais (2005), os processos oxidativos avançados não podem ser utilizados para tratar qualquer tipo de resíduo. Assim, algumas condições limitam a sua aplicabilidade (FREIRE et al., 2000b):

- Na presença de elevadas concentrações de poluentes, apresentam restrições de aplicações.
- Alguns processos não estão disponíveis em escala adequada.

Como citado anteriormente, os radicais hidroxilas podem ser gerados a partir de diferentes reações que envolvem oxidantes fortes. Esses radicais possuem poder de oxidação de 2,8 Volts, como descrito a seguir na Tabela 1 (DOMÈNECH et al, 2001):

Tabela 1. Potencial redox de alguns agentes oxidantes

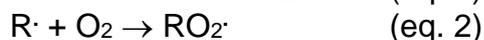
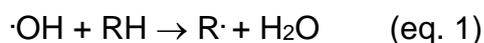
Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Ácido Hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Fonte: Domènech *et al*, (2001).

A oxidação de inúmeros poluentes orgânicos pelo radical hidroxila pode ocorrer seguindo três mecanismos básicos: abstração de hidrogênio, transferência eletrônica, adição eletrofílica (BRITO e SILVA, 2012).

2.2.1 Abstração de átomo de hidrogênio

Ao se formar radicais hidroxila, estes são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, resultando na geração de radicais orgânicos (Equação 1). Em seguida, ocorre a formação de radical peróxido através da adição de oxigênio molecular (Equação 2), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia ocasionando a degradação até CO₂, H₂O e sais inorgânicos (BRITO e SILVA, 2012). De modo geral, essa reação ocorre com hidrocarbonetos alifáticos:



2.2.2 Adição eletrofílica

Esse tipo de reação ocorre em compostos orgânicos que contêm ligações π , resultando na formação de radicais orgânicos (Equação 3) (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Na maioria dos casos, essas reações ocorrem com hidrocarbonetos saturados ou aromáticos (BRITO e SILVA, 2012).

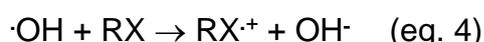
Figura 1: formação de radicais orgânicos



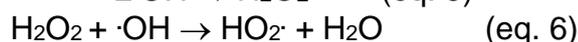
Fonte: (NOGUEIRA *et al.*, 2007)

2.2.3 Transferência eletrônica

Nas reações de transferência eletrônica, a abstração de átomo de hidrogênio e a adição eletrofílica são desfavorecidas, igualmente aos casos envolvendo hidrocarbonetos clorados (Equação 4) (BRITO e SILVA, 2012).



Há também outras reações radiculares que podem ocorrer (Equação 5 e 6). Contudo, são indesejáveis levando em consideração a oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem os radicais hidroxilas, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação.



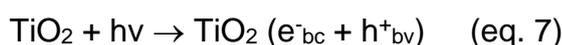
Com isso, a reação prevalecente irá depender de diversos fatores, dos quais destacam-se a presença e a concentração de substrato orgânico, bem como sua recalcitrância (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

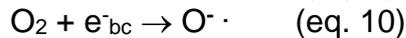
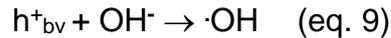
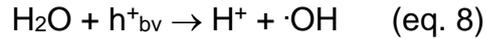
2.2.4 Fotocatálise heterogênea (TiO₂/UV)

A fotocatálise heterogênea teve origem nos anos 1970 e seu princípio de funcionamento envolve a ativação do semicondutor (TiO₂) através de luz solar ou artificial. Neste processo, uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando uma lacuna (h⁺) na banda de valência, dando origem a sítios redutores e oxidantes, que tem capacidade de catalisar reações químicas (FIOREZI *et al.*, 2014). Os potenciais adquiridos conseguem gerar radicais ·OH a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor que podem, posteriormente, oxidar o contaminante orgânico (BRITO e SILVA, 2012).

O processo de fotodegradação de compostos orgânicos por fotocatálise heterogênea pode ocorrer por via direta ou indireta. No sistema de oxidação direta, em uma etapa inicial, o contaminante é adsorvido no semicondutor, ocorrendo a oxidação deste diretamente pela lacuna na banda de valência do semicondutor (LOPES *et al.*, 2015). No sistema de oxidação indireta, sua ocorrência se dá quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H₂O adsorvida na superfície do semicondutor produzindo o radical hidroxila, este responsável por oxidar a matéria orgânica (FIOREZI *et al.*, 2014).

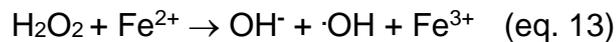
A formação do radical hidroxila segue conforme as etapas de reação apresentadas a seguir (FUJIMOTO, 2019):



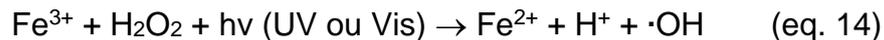


2.2.5 Processos de Fenton e foto-Fenton

O sistema de reação de Fenton é fundamentado na reação de decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{3+} (Equação 13), resultando na geração de um radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio contidos no meio (FIOREZI et al., 2014).

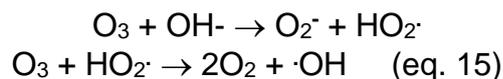


O processo Fenton se destaca pela sua simplicidade operacional e também pela sua elevada eficiência de degradação, podendo ainda ser melhorada pela incorporação de radiação (ultravioleta ou visível), o que caracteriza os processos foto-Fenton (Equação 14) (DURIGAN et al., 2012).



2.2.6 Processos utilizando ozônio

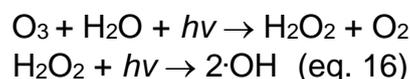
O ozônio (O_3) é um oxidante muito eficaz que reage com diversas substâncias químicas orgânicas devido, principalmente, ao seu elevado potencial de redução ($E^0 = 2,07 \text{ V}$) (FUJIMOTO, 2019). A reação do ozônio pode ocorrer de duas formas: através do mecanismo direto (reação eletrofílica ou por cicloadição), ou mecanismo indireto (através do radical livre hidroxil formado a partir da decomposição do ozônio) (Equação 15) (FIOREZI et al., 2014).



A oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva, apresentando na maioria das vezes constantes cinéticas relativamente lentas e ocorre predominantemente em meio ácido (ozonólise). Estas reações de ozonólise direta normalmente não promove oxidação completa dos compostos orgânicos até CO_2 e H_2O (SOUZA, 2016).

Por sua vez, a reação indireta (predominantemente em meio básico) apresenta um alto potencial de oxidação e rápida cinética de reação. Com estas vantagens, a utilização do ozônio para a formação de radicais hidroxilas costuma ser a mais utilizada, pois é bastante eficiente para promover a completa mineralização dos compostos orgânicos (SOUZA, 2016).

O ozônio combinado com irradiação UV e/ou H_2O também gera radicais hidroxila, conforme descrito abaixo (Equação 16) (FUJIMOTO, 2019):



De acordo com (FIOREZI et al., 2014), ainda é possível gerar o radical hidroxil a partir de misturas de ozônio e hidróxido de hidrogênio, com ou sem a presença de radiação ultravioleta, ou utilizando um meio fortemente alcalino.

3 METODOLOGIA

Neste estudo, foi realizada uma revisão bibliográfica descritiva e qualitativa acerca do objeto de estudo: utilização de processos oxidativos avançados para a remoção de fármacos em águas residuárias.

Para a verificação dos artigos científicos, foram utilizadas as plataformas Scientific Electronic Library Online (SCIELO) e Google Acadêmico. Os estudos foram escolhidos de acordo com a sua relevância.

Foram selecionados apenas artigos com data de publicação a partir do ano de 2016 e que em seus contextos fossem referentes à fármacos. Assim, as palavras chaves utilizadas foram: fármacos, remoção de poluentes persistentes e processos oxidativos avançados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os trabalhos selecionados descrevem como funcionam os processos oxidativos avançados, com o intuito de expor esses métodos como funcionais na degradação dos fármacos que são encontrados em águas residuais de tratamentos convencionais.

Quadro 2: Estudos sobre aplicação de processos oxidativos avançados na remoção de fármacos

Referências	Processo	Caracterização	Resultados
Afonso-Olivares et al. (2016).	UV e UV/H ₂ O ₂	Reator cilíndrico de 25 L, com sistema de aeração e uma irradiação de 15,47 Wm ⁻² . Foram avaliadas as dosagens UV e H ₂ O ₂ (5, 15, 20, 25 mgL ⁻¹). O tempo de reação para radiação UV (254 nm) foi de 45 minutos, enquanto que para UV/H ₂ O ₂ foi de 5 a 75 minutos.	Com a fotólise houve redução superior a 90% para os compostos omeprazol, sulfametoxazol, propranolol, ofloxacina, nicotina e acima de 99% para ciprofloxacina, cetoprofeno, diclofenaco, ácido clofíbrico, metamizol, propranolol, ranitidina e sulfametoxazol. No processo UV/H ₂ O ₂ (25 mgL ⁻¹) a ofloxacina, cafeína, cetoprofeno e sulfametoxazol foram os compostos que apresentam maior resistência a oxidação, mesmo assim, as taxas de degradação variaram entre 79 a 96%. Para os outros compostos, o índice foi superior a 99%.

Barros et al. (2018)	Esferas de $\text{TiO}_2/\text{Alumina}$	Reator fotocatalítico com radiação UV 15 W por um período de 180 minutos.	Foi verificado um percentual de degradação da ivermectina acima de 70% nos primeiros 60 minutos de ensaio, após isso, não houve variação significativa na taxa de degradação.
Carrillo (2019)	Quatro processos diferentes utilizando fotólise UV/ H_2O_2 , fotocatalise heterogênea e a combinação destes com processos biológicos.	Análise da degradação de 7 fármacos utilizando reator biológico combinado com processos oxidativos avançados.	Os resultados mostraram que utilizando o reator SBRLF1 acoplado a fotólise, foram alcançadas 100% de eficiência de remoção para todos os produtos farmacêuticos. Ao acoplar a fotocatalise heterogênea no reator SBRLF2, foram alcançadas eficiências de remoção de até 90% para ACL, DCL e IND na concentração de 2 mgL^{-1} .
Lu et al. (2019).	O_3 com catalisador MgMnO_3 e UV. Solução sintética.	Reator semicontínuo com unidade UV. Foi utilizada dosagem de 2 mgL^{-1} de O_3 , com um tempo de avaliação total de 80 minutos	Remoção de 94,7% para sulfametoxazol; 88,4% para tetraciclina; 97,8% para ciprofloxacina. 76,3% para trimetoprima; Entre 30,3-47,6% de remoção a mais pela ação do catalisador.
Ahamed et al. (2021).	Foto-Fenton modificado; Água ultrapura, água residual sintética e efluentes secundários reais.	Solução com frascos de 250 mL; 0,3 mM de H_2O_2 ; Fe (III)-EDDS = 1:2; Lamp. 138 xenônio 300 W com intensidade de 130 mWcm^{-2} .	Nas condições Fe (III) = 0,1 mM, EDDS 0,2 mM, 0,3 mM de H_2O_2 houve remoção de 6-log de ARB em 30 min. e 6-log de ARGs em 10 min. 99% de remoção dos micropoluentes.
Chen e Wang, 2021.	O_3 ; Radiação ionizante; O_3 radiação ionizante; Solução sintética.	Reator de vidro, dosagem de $\text{O}_3 = 0,3 \text{ L/min}$, irradiação = ^{60}Co (0,25-5 kGy), pH inicial = 5,2.	Remoção total de sulfametoxazol em 12 minutos de ozonização e 1,5 kGy de irradiação. O processo combinado removeu 65,7% de COT e mineralizou as outras substâncias antibióticas.

Fonte: autor, 2022.

Afonso-Olivares et al. (2016) estudaram o processo de fotólise e UV/ H_2O_2 para degradar um grupo de um efluente de ETE municipal. Os resultados obtidos constataram que com a fotólise houve uma redução superior a 90% para os

compostos omeprazol, sulfametoxazol, propranolol, ofloxacina, nicotina e maior que 99% para ciprofloxacina, cetoprofeno, diclofenaco, ácido clofíbrico, metamizol, propranolol, ranitidina e sulfametoxazol. No entanto, foi verificado que este mesmo processo foi insuficiente (menor que 20%) para degradar outros compostos tais como cafeína, carbamazepina, genfibrozila, naproxeno, paraxantina e trimetoprima. Para o processo UV/H₂O₂, com concentração de 25 mgL⁻¹, alguns fármacos apresentaram maior resistência a oxidação como a ofloxacina, cafeína, cetoprofeno e sulfametoxazol, mas mesmo assim com taxas de degradação entre 79 a 96%. Os demais compostos, obtiveram taxas de remoção superiores a 99%.

Barros et al. (2018) realizou ensaios com um reator fotocatalítico tipo tanque ao longo de 180 minutos, sendo utilizadas esferas de TiO₂/Alumina no processo de degradação da ivermectina. A radiação UV foi proporcionada por uma lâmpada de 15 W, com o sistema sendo agitado por uma mesa de agitação. Assim, os resultados finais mostraram que as esferas foram eficientes e que o percentual de degradação atingiu 70% nos primeiros 60 minutos do ensaio, após esse período não foi verificada variação significativa na taxa de degradação.

Carrillo (2019) conduziu um estudo sobre a avaliação do desempenho de quatro alternativas de tratamento para a degradação de cinco analgésicos anti-inflamatórios: diclofenaco (DCL), fenoprofeno (FNP), ibuprofeno (IBF), indometacina (IND) e naproxeno (NPX) e dois reguladores lipídicos: ácido clofíbrico (ACL) e gemfibrozil (GFB). Os métodos de tratamento adotados foram: 1) acoplamento de um reator biológico em batelada sequencial fixo aeróbio (SBRLF1) à fotólise UV/H₂O₂, 2) acoplamento de um reator biológico descontínuo sequencial fixo aeróbio-microaeróbio (SBRLF2) a fotocatalise heterogênea utilizando arranjos de nanotubos de TiO₂ e radiação UV; em escala piloto: 3) fotocatalise em reator Ambient Care/UV-C que incorpora o fotocatalisador de TiO₂ em sua estrutura e 4) fotólise no reator UBE/UV-C.

Para o primeiro reator SBRLF1, avaliou-se o efeito da concentração da mistura farmacêutica sobre sua eficiência. Os resultados obtidos mostraram que este reator conseguiu degradar 100% nas diferentes concentrações estudadas (2, 5 e 7,5 mgL⁻¹) para o NPX, FNP, IBF e GFB, mas o ACL, DCL e IND apresentaram comportamento recalcitrante. Utilizando o reator SBRLF1 acoplado a fotólise, foram alcançadas 100% de eficiência de remoção para todos os produtos farmacêuticos. Para o segundo reator SBRLF2, foram alcançados índices de remoções globais de 39% para o IND e 50% para o ACL e DCL. No processo de fotocatalise, foram realizados experimentos para estabelecer as melhores condições de degradação, dos fatores avaliados: pH, radiação UV e área de NT-TiO₂, com isso, mostrou-se que a radiação UV e a área de NT-TiO₂ foram os fatores com influência mais decisiva na degradação dos produtos farmacêuticos. Ao acoplar a fotocatalise heterogênea no reator SBRLF2, foram alcançadas eficiências de remoção de até 90% para ACL, DCL e IND na concentração de 2 mgL⁻¹. Foi realizado também um estudo em escala piloto, assim, avaliou-se a degradação de NPX, IND, IBF e GFB, com concentração de H₂O₂ (0 mM e 2 mM) e pH (4,7 e 9) em ambos os processos. Os resultados obtidos mostraram maiores eficiências de remoção (acima de 90%) com a adição de H₂O₂ e pH 7 (CARRILLO, 2019).

Lu et al. (2019) estudaram a ozonização catalítica, utilizando como catalisador bifuncional o MgMnO₃ e radiação UV para desinfecção. Foram avaliados neste trabalho os antibióticos sulfametoxazol (50 mgL⁻¹), tetraciclina (50 mgL⁻¹), ciprofloxacina (25 mgL⁻¹) e trimetoprima (50 mgL⁻¹). Os resultados de remoção foram bastantes significativos, sendo 94,7% para sulfametoxazol, 88,4% para tetraciclina,

97,8% para ciprofloxacina e 76,3% trimetoprima. Neste estudo ainda é relatado o aumento da eficiência causada pelo uso do catalisador que variou entre 30,3% até 47,6% para cada antibiótico analisado.

Ahamed et al. (2021) analisou se o processo foto-Fenton modificado seria capaz de degradar os contaminantes e, concomitantemente, remover bactérias resistentes a antibióticos (ARB) e os genes de resistência a antibióticos (ARGs). No estudo, foram utilizadas matrizes de água ultrapura, águas residuais sintéticas e efluentes residuais secundários reais. Os resultados mostraram que a taxa de remoção dos contaminantes atingiu 99% em 30 minutos na solução de água ultrapura. Além disso, não foi verificado o crescimento de ARB em 48 horas, indicando que esse processo é um bom desinfetante para essas bactérias.

Chen e Wang (2021) conduziram um estudo sobre a degradação do sulfametoxazol pelos processos de ozonização, radiação ionizante e a combinação entre ambos. O procedimento de ozonização foi realizado em um reator de vidro e o ozônio foi obtido com um reator de laboratório. O O_3 foi constantemente alimentado no reator, em uma taxa de $0,3 \text{ Lmin}^{-1}$, numa solução de 500 mL, com concentração de sulfametoxazol a 20 mgL^{-1} , com pH inicial de 5,2. Já o processo de irradiação foi conduzido com uma solução igual a anterior, fazendo o uso de uma fonte de radiação de Cobalto-60 (^{60}Co), e várias doses de radiação absorvidas foram medidas de acordo com o tempo de exposição (0,25-5,0 kGy).

Para o processo combinado, a solução foi inicialmente tratada com O_3 e depois com o processo de irradiação. Concomitantemente, foram avaliadas as mineralizações das substâncias sulfametazina e sulfanilamida. Diante dos resultados obtidos, houve degradação total de sulfametoxazol em 12 minutos de ozonização e em dose absorvida de 1,5 kGy de radiação ionizante. Contudo, a remoção de COT foi limitada a 15% para o processo de O_3 e 27% para o processo de irradiação. Para a combinação dos dois métodos, foi verificado o aumento da remoção de COT para 65,7%, indicando ser uma boa alternativa para tratar efluentes contendo tais fármacos (CHEN e WANG, 2021).

Os estudos indicaram que os principais processos utilizados para a degradação dos compostos persistentes incluem: O_3 /UV, Fenton, foto-Fenton, H_2O_2 /UV, fotólise e fotocatalise heterogênea. Deste modo, os processos oxidativos avançados podem ser conciliados aos métodos de tratamentos convencionais para auxiliar os processos biológicos ou até mesmo como tratamento final de produtos recalcitrantes de etapas precedentes.

5 CONCLUSÃO

O aumento da produção e consumo de medicamentos no mundo provoca um alerta devido a baixa capacidade de remoção desses compostos pelos sistemas convencionais de tratamento de águas residuárias, causando um aumento da concentração desses fármacos nos corpos hídricos. Assim, fica evidente a necessidade de se obter novos sistemas capazes de remover satisfatoriamente esses compostos do meio ambiente.

Através deste estudo foi possível concluir que as técnicas analisadas são eficientes na remoção dos contaminantes resultantes de produtos farmacêuticos. Pois, os trabalhos selecionados mostraram bons resultados na proposta de degradação dos poluentes com os métodos adotados.

Portanto, é necessário a continuação dos estudos acerca da ocorrência da contaminação dos corpos aquáticos por estes micropoluentes, bem como seus efeitos

nocivos, e sempre buscando novos métodos de tratamento que aumentem a eficiência na degradação destes produtos.

REFERÊNCIAS

AFONSO-OLIVARES, C.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; OJEDA-GONZÁLEZ, R. J.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J.; DOÑA RODRÍGUEZ, J. M. Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H₂O₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.329, p. 130-138, 2016.

AHAMED, Y.; ZHONG, J.; YUAN, Z.; GUO, J. Simultaneous removal of antibiotic resistant bacteria, antibiotic resistance genes, and micropollutants by a modified photoFenton process. *Water Research*, v. 197, p. 117075, 2021.

ALVES, Arthur. Métodos de processos de oxidação avançados utilizados para remoção de fármacos presentes em águas residuais e sistemas de esgotos. 2020. ARAÚJO, Karla Santos de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387-401, 2016.

BARROS, A.P.R; et al. Utilização de esferas de TiO₂/alumina para degradação de ivermectina em um reator fotocatalítico. 48º Congresso Nacional de Saneamento Básico. 2018. Disponível em: <<https://tratamentodeagua.com.br/artigo/degradacao-ivermectina-reator-fotocatalitico/>> Acesso em 07 nov. 2022.

BISOGNIN, Ramiro Pereira; WOLFF, Delmira Beatriz; CARISSIMI, Elvis. Revisão sobre fármacos no ambiente. **Revista DAE**, v. 66, n. 210, p. 78-95, 2018.

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

CARRILLO, MARIA DE JESUS CRUZ. Evaluación y Tratamiento de Contaminantes Emergentes (Fármacos Ácidos) en aguas residuales mediante un Reactor SBRLF acoplado a Fotocatálisis. 2019.

DO CARMO CALIJURI, Maria; CUNHA, Davi Gasparini Fernandes. **Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão**. Elsevier Brasil, 2013.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

DURIGAN, Marco A. Benedetti; VAZ, Sergio Renato; PERALTA-ZAMORA, Patricio. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 35, p. 1381-1387, 2012.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S. l.], v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

FUJIMOTO, Tânia Miyoko. Oxidação de tolueno em reator de borbulhamento com UV/H₂O₂ associado à pré-oxidação com ozônio para o controle de poluição atmosférica [recurso eletrônico]: Toluene oxidation in UV/H₂O₂ bubbling reactor associated with ozone pre-oxidation for air pollution control.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at amb conditions. *Advanced Environmental Research*. v.8, (3-4), p.501-551, 2004.

HYLAND, Katherine C. et al. Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations. **Water research**, v. 46, n. 6, p. 1958-1968, 2012.

IVANOVÁ, L.; FÁBEROVÁ, M.; MACKUL'AK, T.; GRABIC, R.; BODÍK, I. Estimation of amount of selected pharmaceuticals sorbed onto digested sludge from wastewater treatment plant Bratislava-Petržalka. *Environmental Research*, v.155, p. 31-35, 2017.

LIANG, Robert et al. Utilizing UV-LED pulse width modulation on TiO₂ advanced oxidation processes to enhance the decomposition efficiency of pharmaceutical micropollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 439-449, 2019.

LOPES, Osmando F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, p. 106-117, 2015.

LU, J.; SUN, J.; CHEN, X.; TIAN, S.; CHEN, D.; HE, C.; XIONG, Y. Efficient mineralization of aqueous antibiotics by simultaneous catalytic ozonation and photocatalysis using MgMnO₃ as a bifunctional catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 358, p. 48-57, 2019.

MAFIOLETI, Joseane Parizzi. **Avaliação da degradação da cafeína em amostras de água usando espectrofotometria após tratamento com processos oxidativos avançados**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso.

MALIK, Sameena N. et al. Treatment of pharmaceutical industrial wastewater by nano-catalyzed ozonation in a semi-batch reactor for improved biodegradability. **Science of the Total Environment**, v. 678, p. 114-122, 2019.

MONDAL, Sourav Kumar; SAHA, Amal Krishna; SINHA, Alok. Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: kinetics, pathways and process optimization. **Journal of cleaner production**, v. 171, p. 1203-1214, 2018.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. Da; VILLA, R. D. fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v.30, n.2, p.400-408, 2007.

SANTOS, L. H. et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1-3, p. 45-95, 2010.

SILVA, L. P. Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea. 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, USP, 2007.

SILVA, Vanessa Honda Ogihara. **Avaliação da toxicidade e da degradação do fármaco cloridrato de fluoxetina, em solução aquosa e em mistura com esgoto doméstico, empregando irradiação com feixe de elétrons.** 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SOUZA, B. M. de. Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo. 2010; 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SOUZA, C.L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação redutiva de azo-corantes utilizando-se ferro metálico. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, n. 1, p. 16-20, 2006.

SOUZA, Fernanda Siqueira. Degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O₃, O₃/UV, O₃/Fe²⁺, O₃/UV/Fe²⁺) visando o tratamento de efluentes hospitalares. 2016.

SOUZA, Neyliane Costa de. Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais. 2011.

SUN, Yuqing et al. Degradation of antibiotics by modified vacuum-UV based processes: mechanistic consequences of H₂O₂ and K₂S₂O₈ in the presence of halide ions. **Science of The Total Environment**, v. 664, p. 312-321, 2019.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. Journal of Environmental Science And Health. Part A. v.39, (11-12), p.3029-3081, 2004.

THANEKAR, Pooja; PANDA, Mihir; GOGATE, Parag R. Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 40, p. 567-576, 2018.

VERLICCHI, P; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review. **Science of the total environment**, v. 429, p. 123-155, 2012.